พิมพ์รภัส ธวัชกุลธนดิลก : ซีโอไลต์วายคอมโพสิทกับไม้ไผ่สำหรับการดูดซับไอออนนิกเกิล และคาร์บอนไดออกไซด์ และกับทองแดงสำหรับการเร่งปฏิกิริยาเอทานอลสตีมรีฟอร์มมิ่ง (ZEOLITE Y COMPOSITE WITH BAMBOO WOOD FOR NICKEL ION AND CARBON DIOXIDE ADSORPTION AND WITH COPPER FOR CATALYTIC ETHANOL STEAM REFORMING) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.จตุพร วิทยาคุณ, 97 หน้า

คำสำคัญ: ซีโอไลต์/ ซีโอไลต์วาย/ คอมโพสิท/ วัสดุดูดซับ/ซีโอไลต์ขนาดนาโนเมตร/ ซีโอไลต์ขนาดไมโครเมตร/ การดูดซับนิกเกิลไอออน/ การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์/ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง/ ปฏิกิริยาเอทานอลสตีมรีฟอร์มมิ่ง/ การแปลงผันเอทานอล/ การผลิตไฮโดรเจน

วิทยานิพนธ์นี้มุ่งเน้นที่การเพิ่มประสิทธิภาพของซีโอไลต์วาย เพื่อเป็นวัสดุดูดซับโดยการผสมซีโอไลต์กับไม้ไผ่ และนำไปเป็นวัสดุรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ซีโอไลต์ในรูปต่าง ๆ เพื่อศึกษาการกระจายตัวของทองแดง (Cu)

งานนี้เริ่มต้นโดยกระจายซีโอไลต์วายบนไม้ไผ่เพื่อสร้างคอมโพสิทซีโอไลต์-คาร์บอน เพื่อให้ได้ปริมาณซีโอไลต์บนเนื้อไม้จำนวนมาก จะมีการรีฟลักซ์ไม้ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกก่อนที่จะผสมกับเจลที่ใช้เตรียมซีโอไลต์วาย การสังเคราะห์คอมโพสิทใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล การปรับสภาพด้วยกรดดังกล่าวจะเพิ่มปริมาณซีโอไลต์บนเนื้อไม้ไผ่และเพิ่มความบริสุทธิ์ของซีโอไลต์ในคอมโพสิท วัสดุคอมโพสิทซีโอไลต์-คาร์บอนที่ผ่านกระบวนการทางเคมี จะแสดงความสามารถในการดูดซับไอออนนิกเกิล (Ni (II)) สูงสุด และมีข้อดี ได้แก่ การแยกวัสดุดูดซับและสารละลายออกจากกันได้ง่าย อย่างไรก็ตาม เนื่องจากขนาดอนุภาคไมโครเมตรของซีโอไลต์และพื้นที่ไม้ที่ยังเหลือมาก นำไปสู่การปรับปรุงเปอร์เซ็นต์และขนาดอนุภาคของซีโอไลต์ เพื่อพัฒนาคอมโพสิทในงานต่อมา ซึ่งในส่วนนี้ได้ทำการปรับเปลี่ยนปริมาณน้ำในขั้นตอนการเตรียมเจลคอมโพสิท ส่งผลให้ขนาดอนุภาคซีโอไลต์ในคอมโพสิทลดลงจาก 3-4 ไมโครเมตร เป็น 150-200 นาโนเมตร ซีโอไลต์วายคอมโพสิทขนาดนาโนนี้แสดงการกระจายตัวที่ดีขึ้นและความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) สูงเมื่อเทียบกับซีโอไลต์วายแบบไม่มีไม้

นอกจากนี้ ยังมีการพัฒนาซีโอไลต์วายเพื่อเป็นวัสดุรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงเพื่อตรวจสอบผลของความเป็นกรด-เบสของวัสดุรองรับต่อการกระจายตัวของโลหะและขั้นตอนการแปลงผันเอทานอล ด้วยการใช้ซีโอไลต์วายรูปแบบต่างๆ ได้แก่ โซเดียม (NaY), แอมโมเนียม (NH_4Y) และโปรตอน (HY) ในงานนี้มีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซีโอไลต์เป็นวัสดุรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงด้วยวิธีการเอิบชุ่มในการเตรียมตัวอย่างต่าง ๆ (CuO/NaY, CuO/NH_4Y, CuO/HY) ในงานนี้มีการใช้ระบบ *operando* ซึ่งเป็นการดำเนินการร่วมกันระหว่าง ระบบทางสเปกโทรสโกปี TR-XAS กับเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (GC) และแมสสเปกโทรเมทรี (MS) เพื่อให้ได้ข้อมูลเชิงลึกเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของทองแดงในระหว่างการเร่งปฏิกิริยาเอทานอลสตีมรีฟอร์มมิ่ง (Ethanol steam reforming, ESR) ผลลัพธ์บ่งชี้ว่า การรีดิวส์ทองแดงในรูปออกไซด์ไปเป็นโลหะทองแดงบนซีโอไลต์ NaY ทำได้ง่ายกว่าบนซีโอไลต์ NH_4Y และ HY เนื่องจากความแตกต่างของชนิดทองแดงออกไซด์และไอออนทองแดง (Cu (II)) การทดสอบการเร่งปฏิกิริยา ESR แสดงให้เห็นว่าตัวเร่ง

ปฏิกิริยา CuO/NaY แสดงเส้นทางสำหรับการผลิตไฮโดรเจนผ่าน ESR และเอทานอลดีไฮโดรจีเนชัน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/NH_4Y สนับสนุนการผลิตแก๊ส H_2 ผ่าน ESR และเอทิลีนสตีมรีฟอร์มมิง (Ethylene steam reforming) ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/HY นั้น แก๊ส H_2 เกิดจากเอทานอลดีไฮโดรจีเนชันและเอทิลีนสตีมรีฟอร์มมิง นอกจากนี้ ชนิดของทองแดงในการทดสอบ ESR ยังแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับรูปแบบของซีโอไลต์ที่ใช้เป็นวัสดุรองรับ ซึ่งอาจมีส่วนทำให้เกิดเส้นทางที่จำเพาะสำหรับการแปลงผันเอทานอลที่แตกต่างกัน ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/NaY แสดงความจำเพาะสูงสุดสำหรับการผลิต H_2 จากปฏิกิริยา ESR โดยสรุป ซีโอไลต์ NaY เหมาะกับการใช้เป็นวัสดุรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงในการเร่งปฏิกิริยา ESR

การศึกษานี้แสดงให้เห็นถึงศักยภาพของวัสดุคอมโพสิตที่ผสมระหว่างซีโอไลต์วายและไม้ไผ่ในการเป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพ และเน้นย้ำถึงอิทธิพลของซีโอไลต์ในรูปต่าง ๆ ที่มีต่อคุณสมบัติของกรด-เบสและพฤติกรรมการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงที่มีวัสดุรองรับเป็นซีโอไลต์ในการศึกษาปฏิกิริยาเอทานอลสตีมรีฟอร์มมิง

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาเคมี
ปีการศึกษา 2565

ลายมือชื่อนักศึกษา_____
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา_____
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม_____

PIMRAPUS TAWACHKULTANADILOK : ZEOLITE Y COMPOSITE WITH BAMBOO WOOD FOR NICKEL ION AND CARBON DIOXIDE ADSORPTION AND WITH COPPER FOR CATALYTIC ETHANOL STEAM REFORMING.THESIS ADVISOR : PROF. JATUPORN WITTAYAKUN, Ph.D. 97 PP.

Keyword: Zeolite/ Zeolite Y/ Composite/ Adsorbent/ Nanosized zeolite/ Micron sized zeolite/ Ni ion adsorption/ CO_2 adsorption/ Cu catalyst/ Ethanol steam reforming/ Ethanol conversion/Hydrogen production

This thesis concentrates on improving zeolite Y's adsorption abilities by using a composite with bamboo wood and a zeolite-supporting catalyst in various forms for dispersing Cu.

In the initial study, zeolite Y is dispersed on bamboo wood to create a zeolite-carbon composite. To achieve a high zeolite loading on the bamboo wood, the wood undergoes reflux with an HCl solution before mixing with the zeolite Y gel. The composite is synthesized using the hydrothermal method. This acid pretreatment increases the loading of zeolite on the bamboo wood and enhances the purity of zeolite in the composite. The treated wood-zeolite composite exhibits the highest adsorption capacity for Ni (II) ions, and it offers the advantage, including easy separation between the adsorbent and adsorbate. However, due to the micrometer particle size of zeolite and more space of wood, percent and particle size of zeolite should be improved. To further develop the composite in a further work, water in the gels of the composite preparation is adjusted, resulting in a reduction of the zeolite particle size in the composite from 3-4 μm to 150-200 nm. This nano-sized zeolite Y composite exhibits improved dispersion and high CO_2 adsorption capacity compared to pure zeolite NaY.

Furthermore, zeolite Y is explored as a supporting material for Cu catalysts to investigate the effect of acid-base properties of the support on metal dispersion and the pathway of ethanol conversion. Various forms of zeolite Y, including Na^+ (NaY), NH_4^+ (NH_4Y), and H^+ (HY), are utilized to prepare Cu-based catalysts using the incipient wetness impregnation method (CuO/NaY, CuO/NH_4Y, CuO/HY). An *operando* time-resolved X-ray absorption spectroscopy (TR-XAS) setup in combination with gas chromatography (GC) and mass spectrometry (MS) techniques was employed to gain insights of the structural changes of copper during pretreatment and the ethanol steam reforming (ESR) process. The results indicate that Cu on zeolite NaY can be reduced to Cu metal more than Cu on zeolite NH_4Y and HY due to differences in copper oxide

species and Cu (II) ion. The catalytic testing of ESR demonstrates that CuO/NaY catalyst exhibits a selective pathway for producing hydrogen via ESR and ethanol dehydrogenation, while CuO/NH_4Y catalysts favor the production of H_2 through ESR and ethylene steam reforming. In the case of CuO/HY catalyst, H_2 is generated through ethanol dehydrogenation and ethylene steam reforming. Additionally, the form of copper species in ESR testing depends on the form of zeolite support. The form could contribute to different selective pathways for ethanol conversion. The Cu/NaY catalyst gives the highest selectivity for H_2 in the ESR reaction. Thus, zeolite NaY is recommended as a supporting material for copper catalysts in the catalytic activity of the ESR reaction.

This thesis demonstrates the potential of composite materials involving zeolite Y and bamboo wood as efficient adsorbents and highlights the influence of different forms of zeolite on the acid-base properties and catalytic behavior of Cu-supported catalysts in ethanol steam reforming reaction.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Chemistry
Academic Year 2022

Student's Signature_____
Advisor's Signature_____
Co-advisor's Signature_____